

Genel Kimya 101/4

Dr.Öğr.Üyesi Zeynep TUTUMLU

e-mail: zobali@etu.edu.tr

Ofis: z-70



TermoKimya **(Thermochemistry)**

Kimyasal tepkimeler
sonucu oluşan ısı
değişimlerini inceleyen
çalışma alanı



ENERJİ

Kinetik enerji, Potansiyel enerji

- ❖ *Enerji*: İş yapabilme yada ısı üretme kapasitesidir.
 - ❖ *Kinetik enerji*: Hareket eden cisimler tarafından üretilen enerjidir ($K.E: 1/2 * mV^2$)
 - ❖ *Potansiyel enerji*: Bir cismin konumundan kaynaklanan enerjidir.
- Termal enerji, Kimyasal enerji, ve diğer enerji çeşitleri kinetik ve/veya potansiyel enerjinin bir türüdür denilebilir.



Termodinamiğin 1. Yasası: Enerjinin korunumu

Evrendeki enerjinin miktarı sabittir. Enerji sürekli biçim değiştirir. Enerji bir biçimden başka bir biçime dönüştüğü için, yaratılamaz yada yok edilemez.



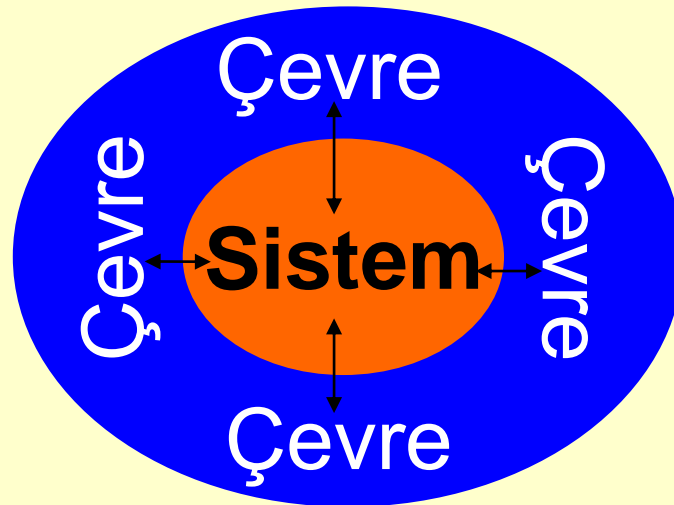
Sıcaklık ve Isı

- *Sıcaklık* bir cismin içindeki molekül yada atomların hareketlerinin miktarını tarif eder. Eğer bu parçacıklar çok hızlı bir şekilde hareket ediyorsa cisim yüksek sıcaklığa sahiptir. Sıcaklık, enerji değildir!
- *Isı* ise bir cisimden başka bir cisme transfer olan enerji miktarıdır. Diğer bir deyişle, sıcaklık farkından ileri gelen enerji alışverişidir.



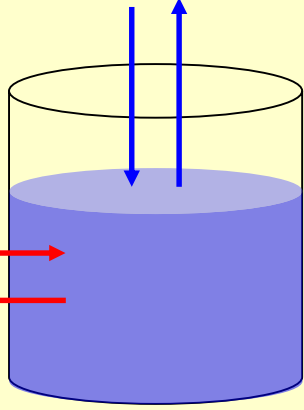
Çevre ve Sistem

- *Sistem*: bizim üzerindeki değişiklikleri izleyeceğimiz evrenin bir parçası.
- Sistemi tarif ettiğimiz noktada, sistem dışında kalan her şey *Çevre* dir



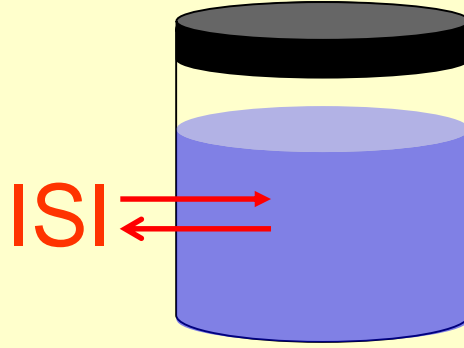
Farklı Sistemler

Su buharı



Açık
Sistem

Kütle transferi var
Isı transferi var



Kapalı
Sistem

Isı transferi var
Kütle transferi yok

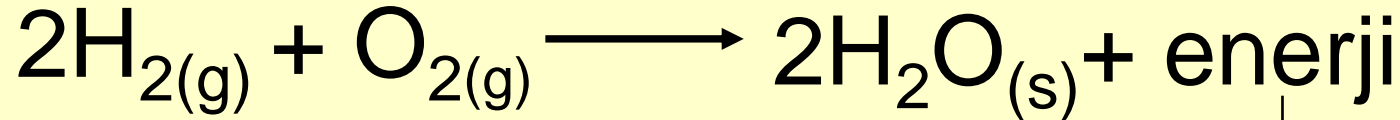


Yalıtılmış
Sistem

Kütle ve ısı
transferine izin
verilmiyor



Ekzotermik ve Endotermik Süreçler

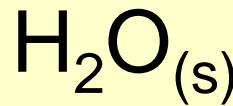
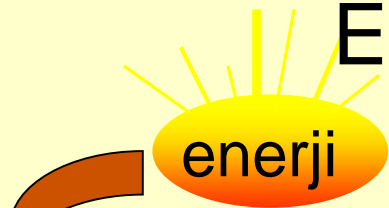


Sistemden
Çevreye Enerji
Transferi

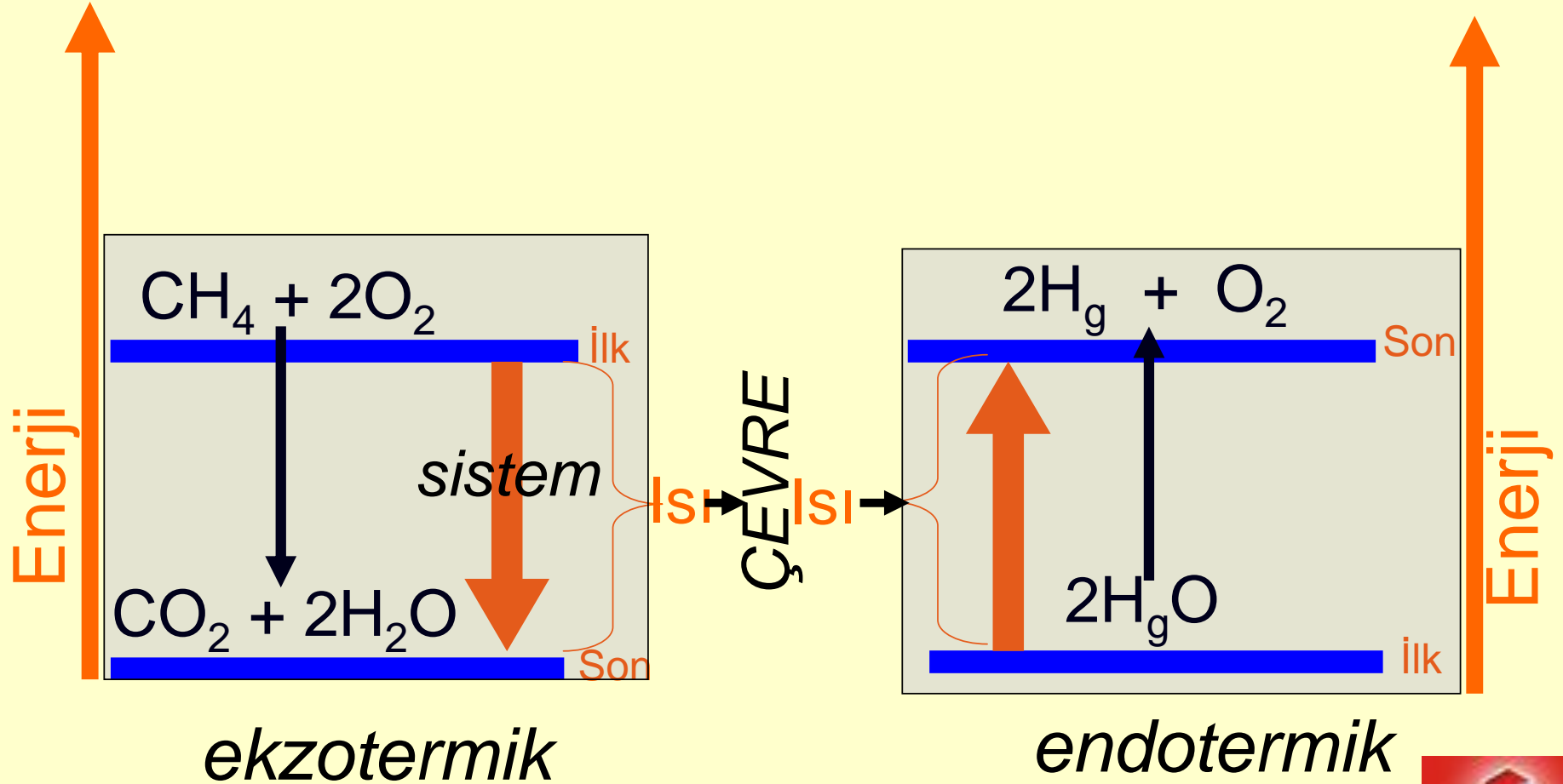
Ekzotermik(-)

Endotermik(+)

Çevreden
sisteme Enerji
transferi



Ekzotermik ve Endotermik Süreçler

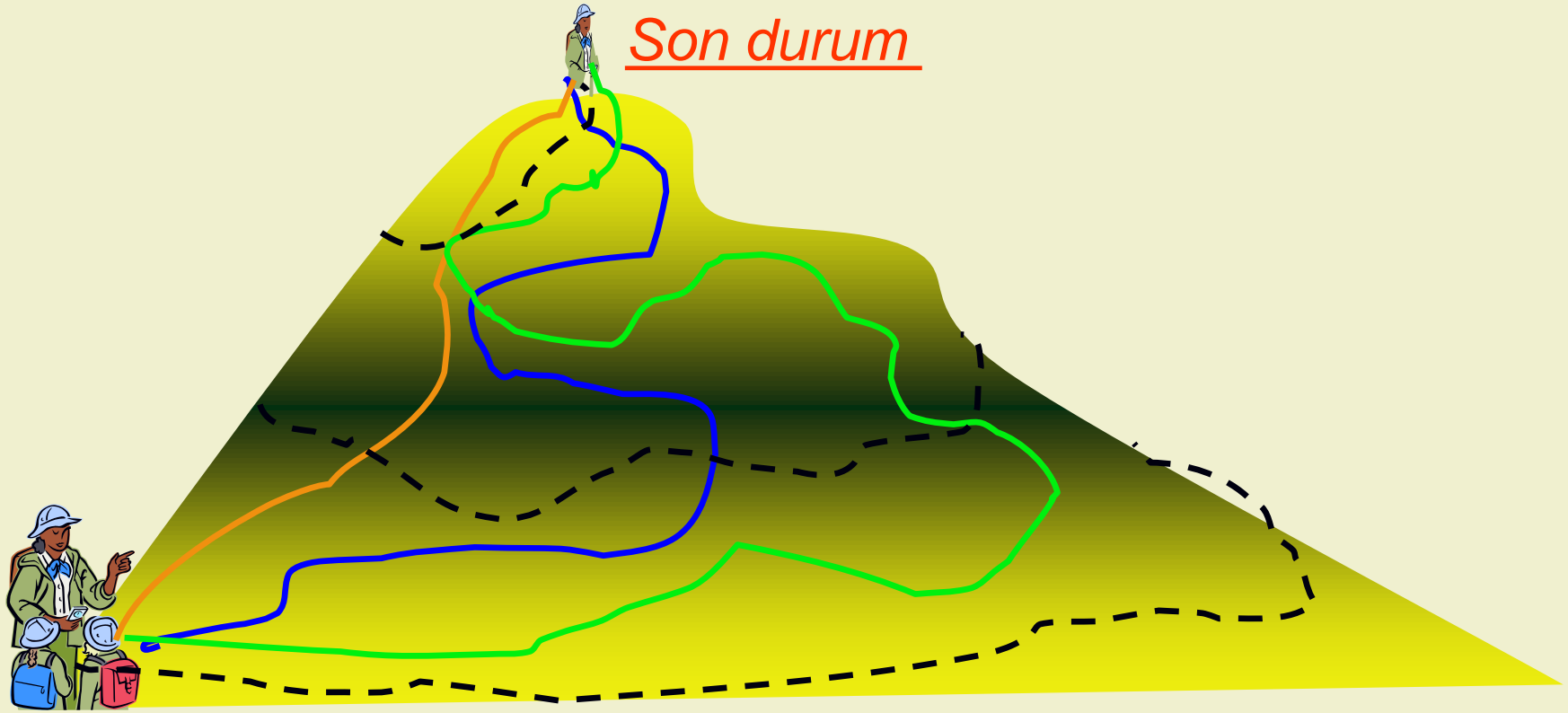


Bir sistemin ilk ve son durumu ve durum fonksiyonları

- ❖ Sistemin belirli bir hali için belli bir değeri olan özelliğe “*durum fonksiyonu*” denir.
- ❖ Bir sistem içindeki değişiklikler sistemin sıcaklığı, basıncı, hacmi, enerjisi, kompozisyonu ve bunun gibi değerlerle gözlemlenir. Bu değerlerdeki değişiklikler sistemin durumunu gösterir.
- ❖ Sistemin bir durumdan diğer duruma geçmesi önemlidir ama nasıl geçtiği durum fonksiyonlarına dahil edilmez. Durum fonksiyonları sadece ilk ve son durumu tanımlar. Ör: İç enerji, yoğunluk, entalpi



**Enerji durum fonksiyonlarından biridir; Buradaki
erişilen potansiyel enerji yoldan bağımsızdır.**




İlk durum


Son durum



İç Enerji (U)

(Internal Energy)





 Bir sistemin (potansiyel ve kinetik) enerjilerinin toplamıdır. Moleküllerin öteleme kinetik enerjilerini, dönme ve titreşim enerjilerini, bağlarda depo edilmiş kimyasal enerjiyi, moleküller arası etkileşim enerjilerini ve atomlardaki elektronlara bağlı enerjiyi kapsar.

 İç enerji (U) bir durum fonksiyonudur; İç enerjideki değişim, son durumdaki enerjiden ilk durumdaki enerjinin çıkarılması ile bulunur

$$\Delta U = U_{\text{son}} - U_{\text{ilk}}$$




Isı ve İş

-  Isı “ q ” ile gösterilir ve sistem ile çevre arasında iki yönde transfer olan enerjidir.
-  Enerji transferinin diğer bütün biçimleri (mekanik, elektrik vb.) ise bir çeşit iş’e dahil olur. İş “ w ” ile gösterilir.
-  Dolayısıyla enerji transferi ısıyla ve/veya iş ile yapılır.
-  Bunlardan yola çıkarak, bir sistemin iç enerjisindeki değişiklik aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\Delta U = q + w$$



Sadece ısı ile enerji transferi yapılırsa:

 Sistem enerjiyi ısı ile transfer eder ama iş yapmaz.

$$\Delta U = q + w \qquad w = 0$$

$$\Delta U = q + 0 = q$$



Sadece ısı ile enerji transferinde iki olasılık vardır:

1. Sistemden ısı atımı:
Sistemin enerjisi ısı atımı ile azalır.

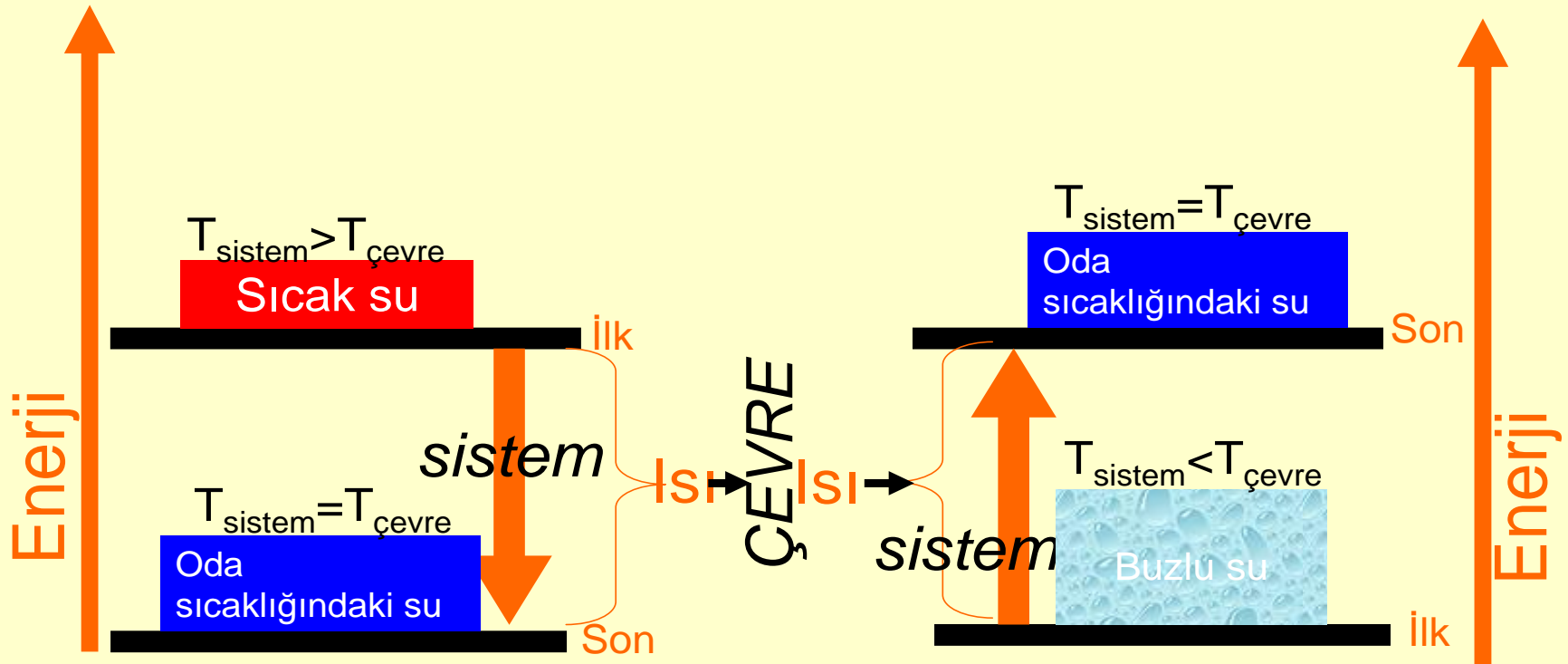
$$q < 0$$
$$\Delta U < 0$$

2. Sistemin ısı kazanması:
Sistemin enerjisi artar.

$$q > 0$$
$$\Delta U > 0$$



Sadece ısı ile enerji transferi



$$q < 0$$


$$\Delta U < 0$$

$$q > 0$$

$$\Delta U > 0$$



Sadece iş ile enerji transferi yapılırsa:

 Sistem enerjiyi iş ile transfer eder ama ısı transferi olmaz.

$$\Delta U = q + w \qquad q = 0$$

$$\Delta U = 0 + w = w$$



Sadece iş ile enerji transferinde iki olasılık vardır:

1. Sistemin iş yapması: Çinko metalinin hidroklorik asit ile tepkimesinden hidrojen gazı meydana gelir. Oluşan gaz eğer pistonlu bir sisteme bağlanırsa pistonu iter. Sistem enerjisini pistonun itimi ile transfer ettiği için;

$$w < 0$$

$$\Delta U < 0$$



Sadece iş ile enerji transferinde iki olasılık vardır:

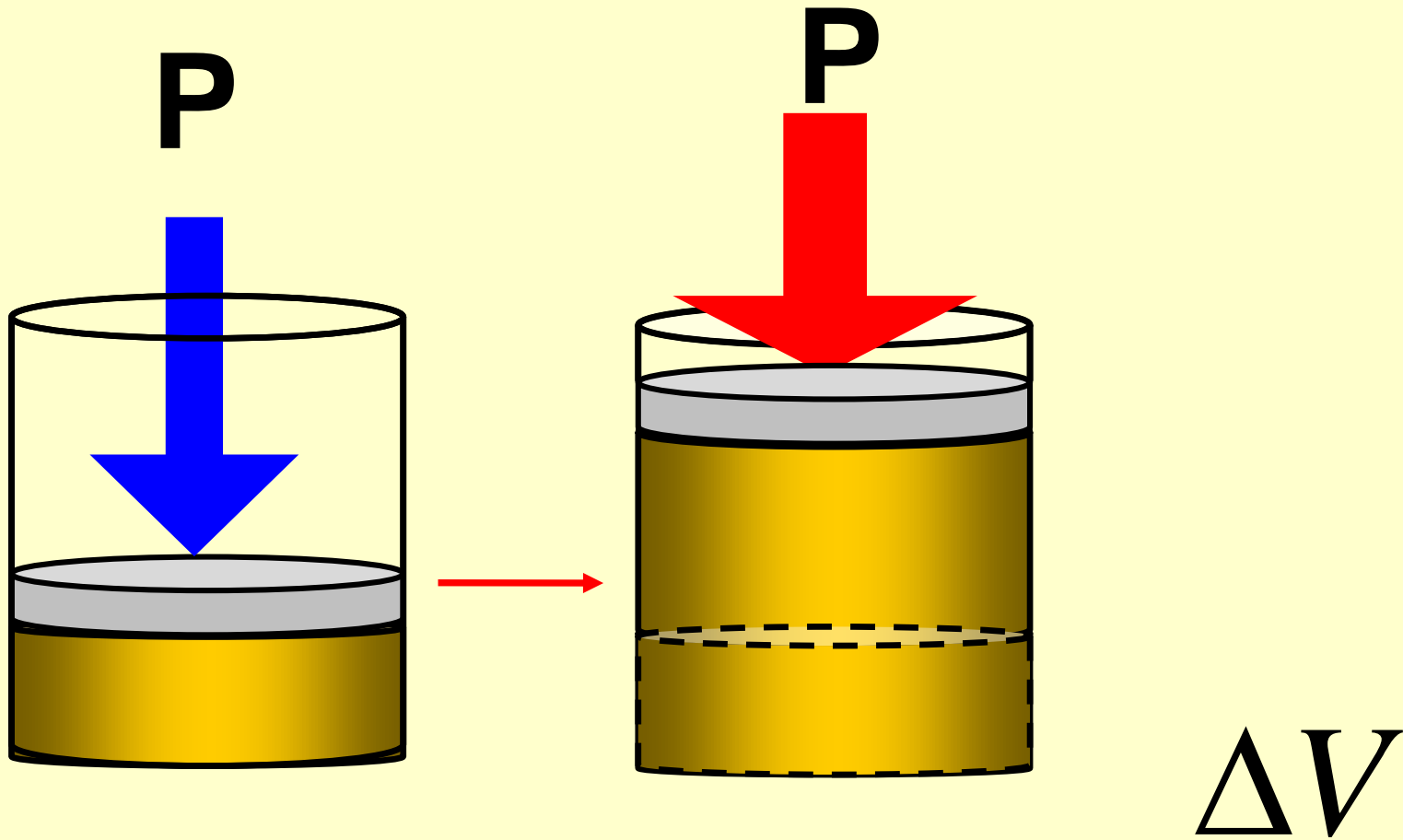
2. Sistem üzerinde iş yapılması: Çinko metalinin hidroklorik asit ile tepkimesinden hidrojen gazı meydana gelir. Oluşan gaz eğer pistonlu bir sisteme bağlanırsa pistonu iter. Eğer biz piston itilmeden dışarıdan basınç uygularsak sistem enerji kazanır;

$$w > 0$$

$$\Delta U > 0$$



Gaz itimi ile pistonun yaptığı iş



Gaz itimi ile pistonun yaptığı iş:

$$w = -P\Delta V$$


Sabit bir basınca karşı yapılan iş

$$P \times V = \frac{F}{d^2} \times d^3 = F \times d = w$$

Gaz genleştğinde, ΔV pozitif, w negatiftir. Bu sistemin iş yaptığını gösterir. Gaz sıkıştırıldığında ise, ΔV negatif, w pozitiftir. Bu ise sistem üzerine iş yapıldığını gösterir. Yukarıdaki denkleme “-” işareti konması bu sebeptendir.



Enerjinin Korunumu

 Sistemin enerjisi ve çevrenin enerjisi toplamı sabittir

$$\Delta U_{\text{evren}} = \Delta U_{\text{sistem}} + \Delta U_{\text{çevre}} = 0$$

Termodinamiğin 1.yasası



Enerjinin Birimleri

$$F = mxa = kg \frac{m}{s^2}$$

$$w = Fxd = (kg \frac{m}{s^2})xm = kg \frac{m^2}{s^2} = J$$

$$1cal = 4,184J \quad \text{yada} \quad 1J = \frac{1}{4,184} cal = 0,2390cal$$



Entalpi

$$\Delta U = q + w = q - P\Delta V$$

$$q = \Delta U + P\Delta V$$

Sabit hacimde sistemin enerji değişimi ısı transferi ile olur.

$$q_v = \Delta U \quad \text{sabit hacim } \Delta V = 0$$

Bir çok kimyasal tepkime sabit basınçta gerçekleşir.

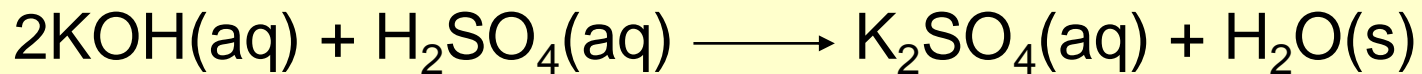
$$q_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta H \quad \text{Sabit basınç}$$

Entalpideki değişiklik sabit basınçtaki kazanılan yada kaybedilen ısıya eşittir.



ΔU ve ΔH Arasındaki İlişki

1. Gaz olmayan tepkimeler:



Bu reaksiyonda gaz yok, sıvılar ve katılar ise çok küçük hacim değişikliği gösterirler.

$$\Delta V \approx 0$$

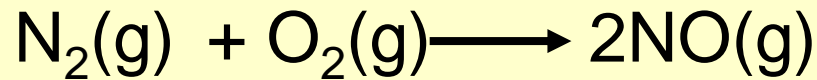
$$P\Delta V \approx 0$$

$$\Delta H \approx \Delta U$$



ΔU ve ΔH Arasındaki İlişki

2. Tepkime sonunda gaz miktarı değişmeyen tepkimeler :



$$\Delta V = 0$$

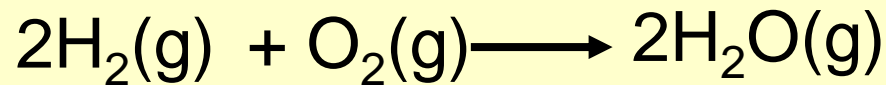
$$P\Delta V = 0$$

$$\Delta H = \Delta U$$



ΔU ve ΔH Arasındaki İlişki

3. Tepkime sonunda gaz miktarı değişen tepkimeler :



$$\Delta V \neq 0$$

$$P\Delta V \neq 0$$

genelde;

$$q_p \gg P\Delta V$$

ΔH , ΔU ya çok yakındır

3 durumda da entalpideki değişim ya iç enerjideki değişime eşittir yada bu iki değer birbirine çok yakındır.



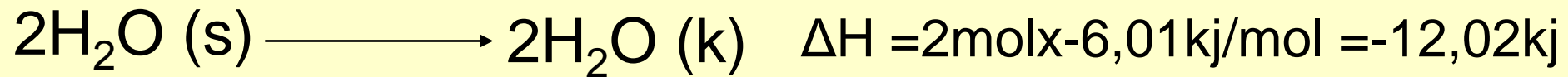
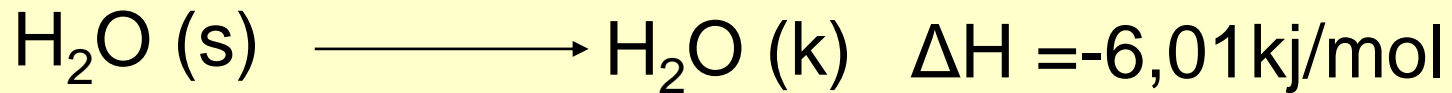
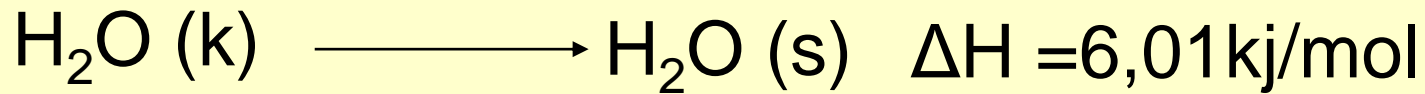
Entalpide iç enerji gibi durum fonksiyonudur; dolayısıyla tepkimenin entalpileri aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\Delta H = H_{\text{ürünler}} - H_{\text{girenler}}$$


1. Endotermik süreç (sistemin çevreden ısı alması); $\Delta H > 0$
2. Ekzotermik süreç (sistemin çevreye ısı vermesi); $\Delta H < 0$



Tepkimelerin Entalpisi




Kalorimetre (ısı değişikliklerinin ölçülmesi), Özgül Isı ve Isı Kapasitesi

 Isı kapasitesi (C) bir sistemin sıcaklığını 1°C arttırmak için gerekli ısı miktarıdır.

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

$$C = mc$$

 Bir cismin özgül ısısı (c) 1 gram maddenin sıcaklığını 1 derece ($^{\circ}\text{C}$) arttırmak için gerekli ısı miktarına denir.

$$q = mc\Delta T$$

$$C; \frac{J}{^{\circ}\text{C}} \quad c; \frac{J}{g^{\circ}\text{C}}$$



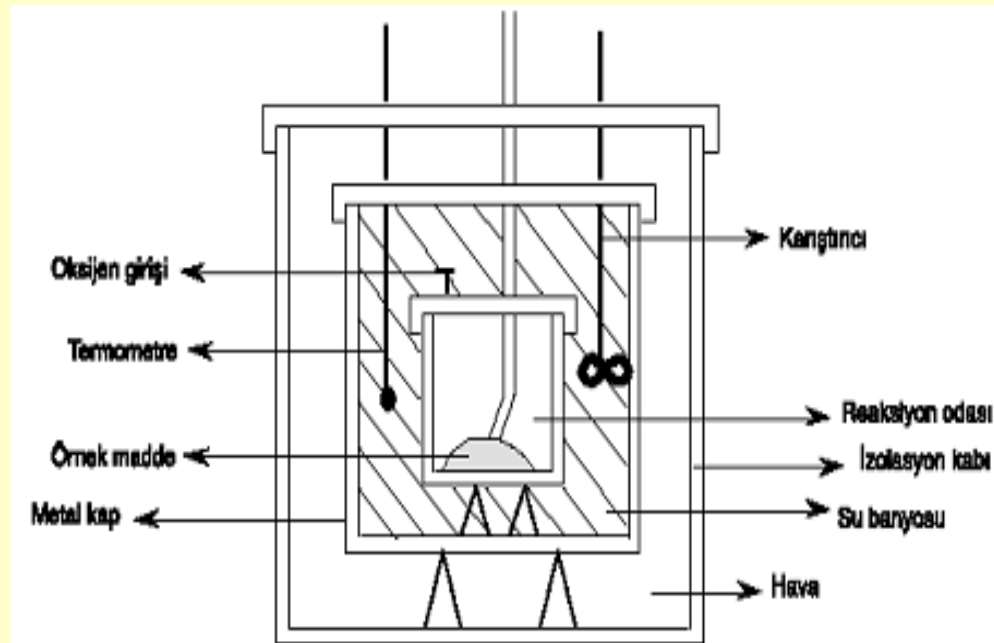
Sabit Hacimli Kalorimetre

$$q_{sistem} = q_{kalorimetre} + q_{tepkiye} = 0$$

$$q_{tepkiye} = -q_{kalorimetre}$$

$$q_{kalorimetre} = C_{kalorimetre} \Delta T$$

$$C_{kalorimetre} = \frac{q_{kalorimetre}}{\Delta T}$$



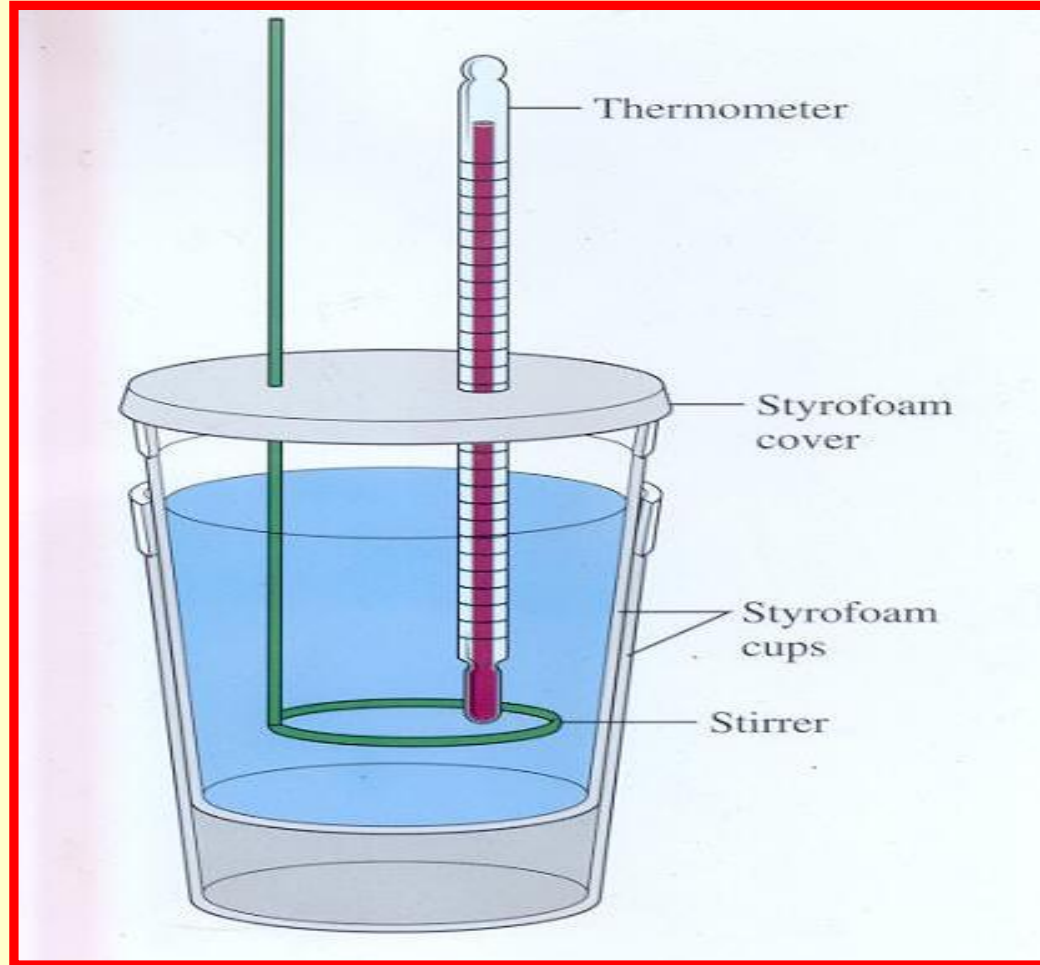
Şekil 9.1: Kalorimetre Bombası Düzeniği

Sabit Basıncı Kalorimetre ("Kahve Fincanı" Kalorimetresi)

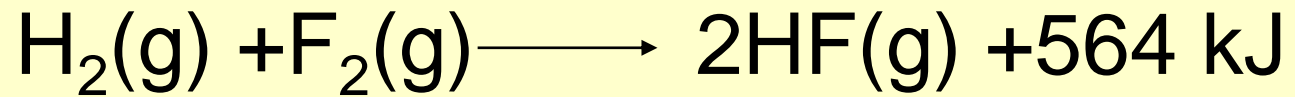
- ❖ Sabit basıncı kalorimetre sabit hacimli kalorimetreye göre daha basit bir tasarıma sahiptir. Çözelti ve seyrelme ısıları yada asit-baz nötrleşme tepkimelerinde basınç sabittir. Sabit hacimli kalorimetreler de ise sabit hacim kalorimetrenin hacminin değişmemesi anlamındadır. Bu kalorimetreler yanma tepkimeleri için dizayn edilmiştir ve 30 atm basınca kadara dayanıklıdır.



“Kahve Fincanı” Kalorimetresi



Tepkime ısıları nereden kaynaklanıyor?



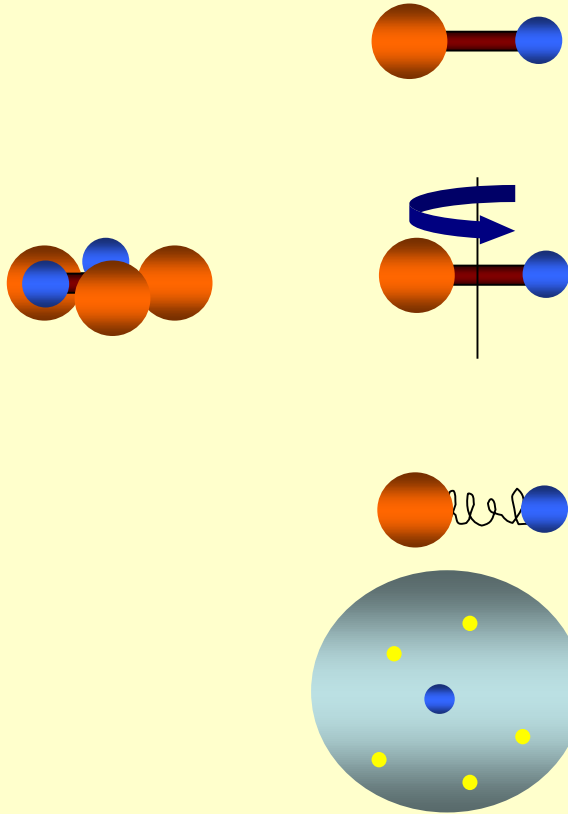
Gaz miktarı tepkime sonucu değişmiyor. Dolayısıyla; $\Delta H = \Delta U$, peki oluşan bu ısıнын kaynağı nedir?


İç enerjinin bileşenleri; Kinetik enerji ve Potansiyel enerji





İç enerjinin bileşenleri; Kinetik enerji ve Potansiyel enerji; HF molekülü için her bir enerjiye olan katkıları inceleyelim:


Kinetik enerjiye katkı edenler



 Molekülün yer değiştirmesi

 Molekülün dönmesi

 Molekülün titreşmesi

 Elektronları hareketi


Bunlar sıcaklıkla doğru orantılıdır. Sıcaklık sabit olduğu için bunların değişmediği düşünülür.


Elektronların hareketleri de tepkime sonucu değişmez




İç enerjinin bileşenleri; Kinetik enerji ve Potansiyel enerji; HF molekülü için her bir enerjiye olan katkıları inceleyelim:

Çok küçük
değişiklik
çünkü
bağlanan
atomlar
değişir.

 Potansiyel enerjiye katkı edenler


←  Titreşen atomların arasındaki kuvvetler

 Çekirdek ve elektron, elektron-elektron arasındaki kuvvetler

 Proton ve nötron arasındaki kuvvetler

Atom ve çekirdek değişmeyeceği için bunlar da değişmez

Bağ enerjisinin potansiyel enerjiye çok büyük katkısı vardır

 Çekirdek ve bağlardaki elektron çiftleri arasındaki kuvvetler ($E_{\text{bağ}}$)

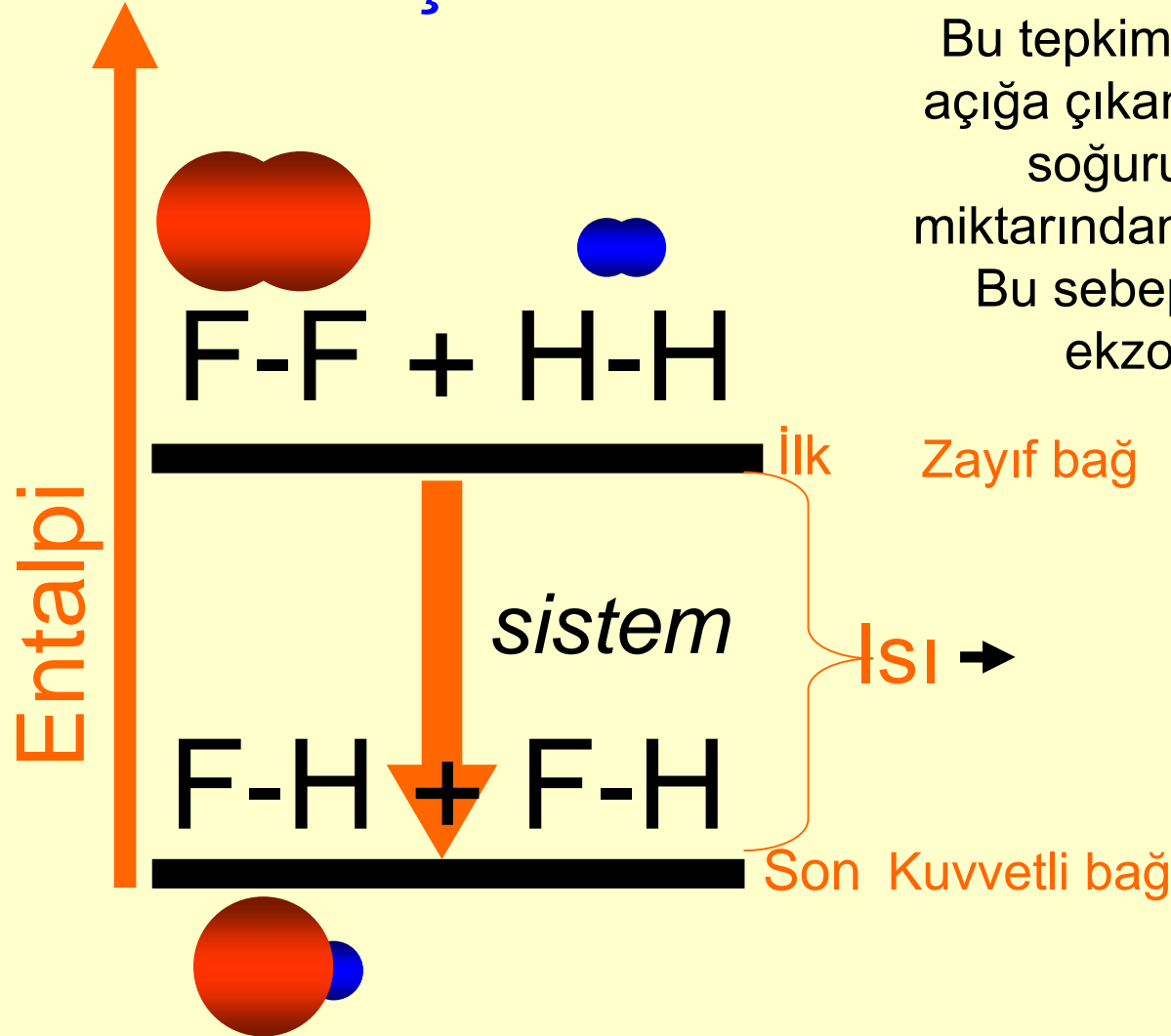


Bağların kırılması yada oluşması

Bir tepkimeyi, girenlerdeki bağlar kırıldığında enerji soğuran(+), ürünlerdeki bağ oluşumlarında da enerji açığa çıkaran(-) bir süreç olarak düşünebiliriz.




1 mol H-H bağı ve 1mol F-F bağı enerjiyi soğurup kırılırlar. 2 mol H-F bağı oluşurken ise enerji açığa çıkartırlar.



Bu tepkimede ısı olarak açığa çıkan enerji miktarı soğurulan enerji miktarından daha fazladır. Bu sebeple bu süreç ekzotermiktir



Entalpinin mutlak değerlerini bilemeyiz ancak bir referans karşılığında göreceli olarak hesaplayabiliriz

$$\Delta H = H_{son} - H_{ilk}$$


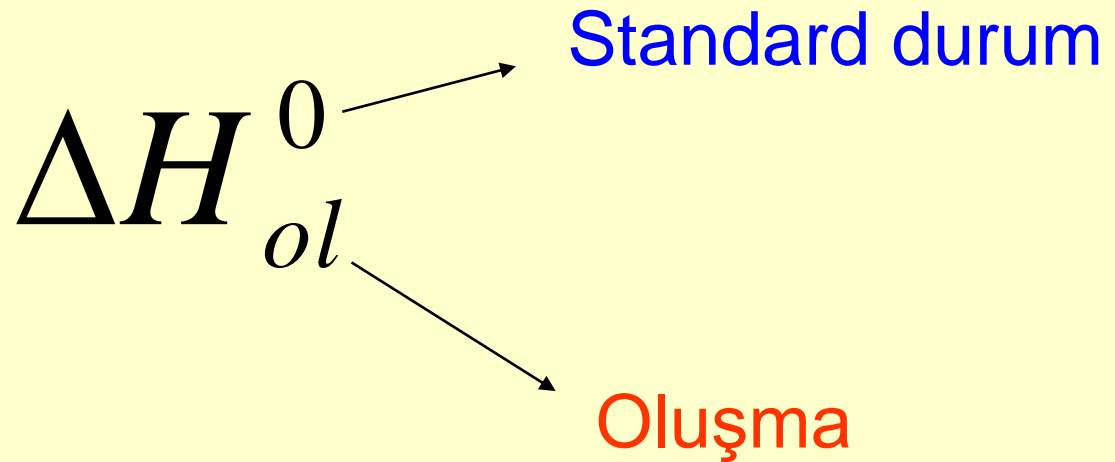
Bu değerlere direkt ulaşamıyoruz.

❖ Bu durumda bir “ sıfır noktası” belirlememiz yararlı olur. Buna göre elementlerin entalpilerini keyfi olarak “sıfır” kabul eder ve bu sıfır noktasına göre bileşiklerin oluşum entalpilerini belirtiriz.

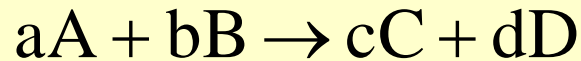


Entalpi hesaplamaları için referans; STANDART OLUŞUM ENTALPİSİ

- 1 mol bileşiğin elementlerinden 1 atm basınçta oluşması sırasında oluşan ısı değişimidir. Buradaki standart 1 atm dir. Bu tanımda sıcaklık belirtilmemesine rağmen 25 °C dir.



Entalpideki değişimin bir tepkime için bulunması




$$\Delta H_{\text{tepkime}}^0 = \left(c\Delta H_{\text{ol}}^0(C) + d\Delta H_{\text{ol}}^0(D) \right) - \left(a\Delta H_{\text{ol}}^0(A) + b\Delta H_{\text{ol}}^0(B) \right)$$

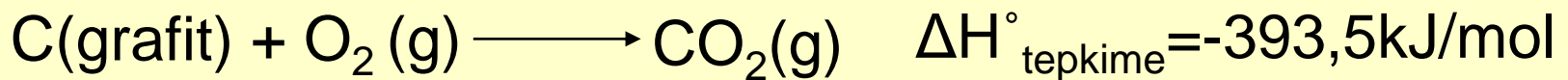
$$\Delta H_{\text{tepkime}}^0 = \sum n\Delta H_{\text{ol}}^0(\text{ürünler}) - \sum m\Delta H_{\text{ol}}^0(\text{girenler})$$

Bunları bilmemiz gerekiyor



Oluşma Entalpilerinin Bulunması

 Direkt Yol: Oluşma entalpisini bilmek istediğimiz bileşiği elementlerinden sentezleyip tepkime entalpisini ölçebiliriz.



$$\Delta H^\circ_{\text{tepkime}} = \Delta H^\circ_{\text{ol}}(\text{CO}_2, \text{g}) - (\cancel{\Delta H^\circ_{\text{ol}}(\text{C, grafit})} + \cancel{\Delta H^\circ_{\text{ol}}(\text{O}_2, \text{g})})$$


$$\Delta H^\circ_{\text{tepkime}} = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$


$$\Delta H^\circ_{\text{tepkime}} = \Delta H^\circ_{\text{ol}}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Referans noktaları



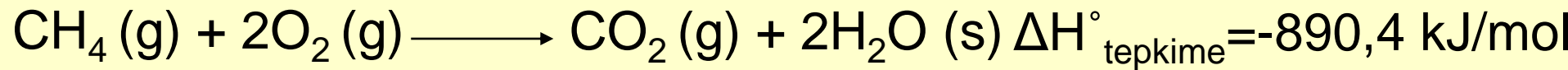
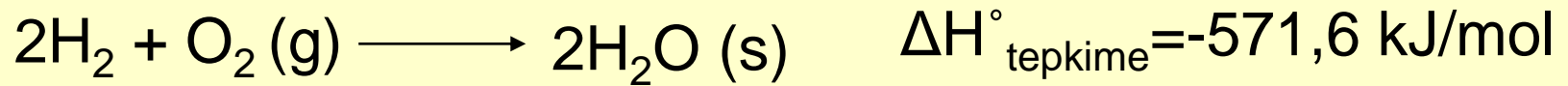
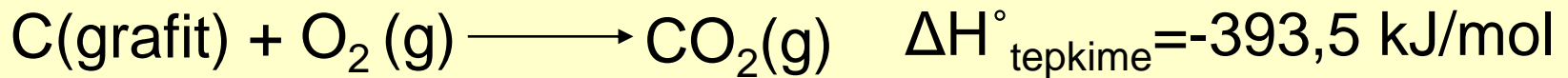
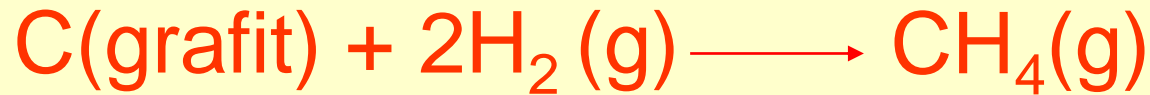
Oluşma Entalpilerinin Bulunması, **HESS Yasası**

 **Dolaylı Yol:** Bir çok bileşiği elementlerinden direkt olarak sentezlemek mümkün olmadığından böyle durumlarda **Hess yasası** kullanılır; Bir işlem basamaklar/kademeler şeklinde yürüyorsa, toplam(net) işlemin entalpi değişimi, tek tek basamakların/kademelerin entalpi değişimleri toplamına eşittir.

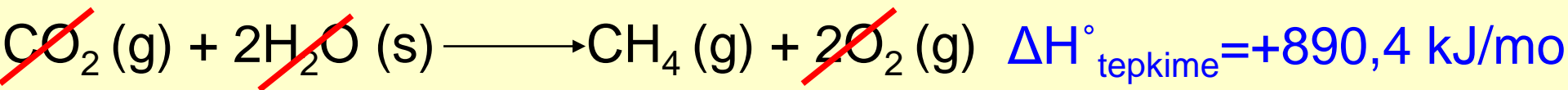
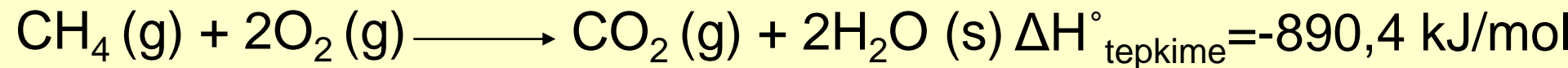
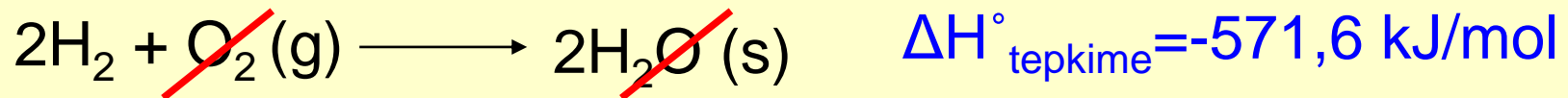
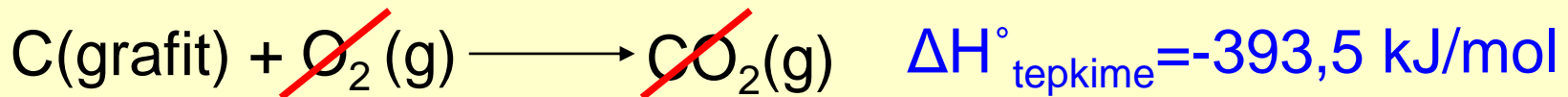
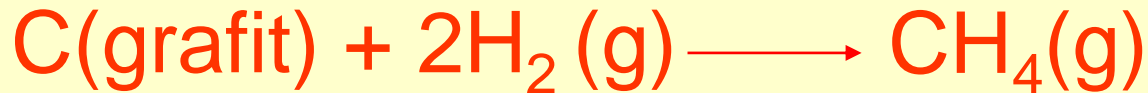
 Hess yasası, entalpinin bir durum fonksiyonu olmasının sonucudur. İlk halden son hale gidişte yola bağlı olmaksızın ΔH aynı değere sahiptir.



Oluşma Entalpilerinin Bulunması, Hess Yasası



Oluşma Entalpilerinin Bulunması, Hess Yasası



Sadece mavileri topla $\Delta H^\circ_{\text{tepkiye}} = -74,7 \text{ kJ/mol}$

